

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/132585 A1

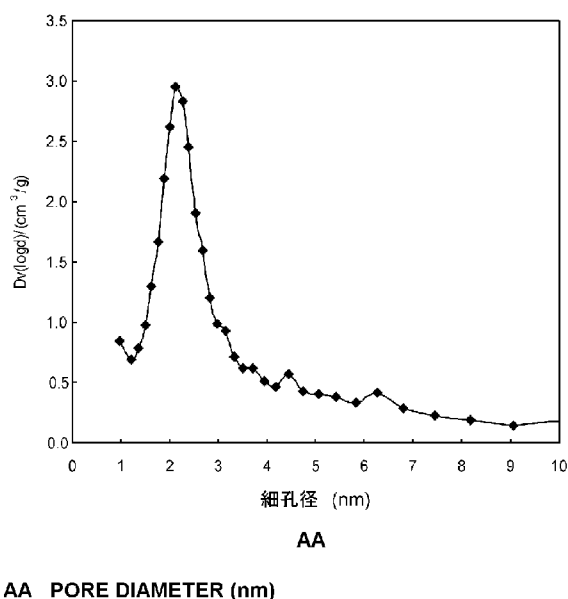
- (51) 国際特許分類:
C01B 37/02 (2006.01) C01B 33/12 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01) C01B 39/48 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059188
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 13 日(13.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-097349 2010 年 4 月 20 日(20.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): シャンムガム パラニ エランゴバン (Shanmugam Palani Elangovan) [IN/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP). 山縣 繁樹 (YAMAGATA Shigeki) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOROUS-CONTAINING MESOPOROUS SILICA AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: リン含有メソポーラスシリカ及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is mesoporous silica that has various abilities that have been improved over prior mesoporous silica, and that is optimally used as various catalysts, absorbing agents, drug delivery systems, and the like. The phosphorous-containing mesoporous silica is characterized in that phosphorous is included within the wall structure of the pores and that the phosphorous is directly bonded to the SiO₂ repeating units that form said wall structure. Here, the optimum atom ratio of silicon to phosphorous (Si/P) is 10 to 100. Also, the mesoporous silica is optimally prepared by mixing and reacting an ionic liquid comprising a quaternary phosphonium salt and a compound serving as the source of silicon, and firing the product obtained thereby in atmosphere.

(57) 要約: 本発明は、従来技術のメソポーラスシリカよりも各種性能がさらに向上した、各種触媒、吸着剤、ドラッグデリバリーシステム等として好適に用いられるメソポーラスシリカの提供を課題とする。本発明のリン含有メソポーラスシリカは、細孔の壁構造内にリンが含まれ、かつリンが該壁構造を構成するSiO₂繰り返し単位と直接結合していることを特徴とする。ここで、リンに対するケイ素の原子比 (Si/P) は10~100であることが好適である。そして、このメソポーラスシリカは、第四級ホスホニウム塩からなるイオン液体とケイ素源となる化合物とを混合して反応させ、それによって得られた生成

物を大気下に焼成することで好適に製造される。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リン含有メソポーラスシリカ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リン含有メソポーラスシリカ及びその製造方法に関する。本発明のリン含有メソポーラスシリカは、例えば各種の触媒、吸着剤、ドラッグデリバリシステム等として好適に用いられる。

背景技術

[0002] メソポーラスシリカは、メソポア領域に均一な細孔径を有し、触媒や吸着剤等として幅広い用途が期待されている。メソポーラスシリカは、例えばセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）を構造規定剤（SDA）として用い、ケイ酸成分を反応させることによって得ることができる。このメソポーラスシリカの各種の性能を高める観点から、他の元素をドーブさせる試みがなされている。例えばメソポーラスシリカの一種であるMCM-41にリンをドーブさせることが提案されている（非特許文献1参照）。同文献には、MCM-41にリンをドーブすることで、このメソポーラスシリカの生体活性を高めることができると記載されている。しかし、このメソポーラスシリカは、細孔の壁構造の表面にリンを含有するものであり、壁構造の内部にリンを含有するものではない。

[0003] ゼオライトに関しても、これにリンをドーブする技術が知られている。例えば特許文献1には、ZSM-5やモルデナイト等におけるアルミニウムをリンで置換することで、その耐熱性を高めることが提案されている。リン以外の元素に関しては、例えばベータ型ゼオライトに鉄、マンガン又はコバルトをドーブすることが提案されている（特許文献2参照）。同文献に記載のベータ型ゼオライトは、メソポーラスシリカの一種であるMCM-41から合成されている。これらの技術によれば、ゼオライトの骨格中に異種の元素を含有させることができるが、メソポーラスシリカそのものに異種元素を含有させることまでは言及されていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7－97209号公報

特許文献2：特開2008－73625号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：M. Vallet-Regi et al., Solid State Sciences, 7, 2005, pp . 233-237

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] したがって本発明の課題は、前述した従来技術のメソポーラスシリカよりも更に各種の性能が向上したメソポーラスシリカを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、細孔の壁構造内にリンが含まれ、かつリンが該壁構造を構成するSiO₂繰り返し単位と直接結合していることを特徴とするリン含有メソポーラスシリカを提供するものである。

[0008] また本発明は、前記のリン含有メソポーラスシリカの好適な製造方法として、第四級ホスホニウム塩からなるイオン液体とケイ素源となる化合物とを混合して反応させ、それによって得られた生成物を大気下に焼成することを特徴とするリン含有メソポーラスシリカの製造方法を提供するものである。

[0009] 更に本発明は、リン含有メソポーラスシリカと構造規定剤とを混合し、その混合物をオートクレーブ内に充填し、加熱して自生圧力下で反応させることを特徴とする全シリカベータ型ゼオライトの製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、触媒、ガス吸着、ドラッグデリバリシステム等に有用なメソポーラスシリカが提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1 (a) は実施例1で得られたリン含有メソポーラスシリカのX線回折図であり、図1 (b) は、その焼成前のX線回折図である。

[図2]図2は、実施例1で得られたリン含有メソポーラスシリカの細孔径分布図である。

[図3]図3は、実施例1で得られたリン含有メソポーラスシリカの透過型電子顕微鏡像である。

[図4]図4 (a) は、実施例1で得られたリン含有メソポーラスシリカの走査型電子顕微鏡像であり、図4 (b) ~ (d) はそれぞれ、図4 (a) に示す観察視野におけるリン (P)、ケイ素 (Si) 及び酸素 (O) のEDS (エネルギー分散形X線分光器) による元素マッピング像である。

[図5]図5は、実施例5で得られた全シリカベータ型ゼオライトのX線回折図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のメソポーラスシリカは、細孔の壁構造内にリン (P) を含有していることが特徴の一つである。リンは、細孔の壁構造を構成する SiO_2 繰返し単位と直接に、共有結合によって結合している。リンがこのような状態で存在していることに起因して、本発明のメソポーラスシリカにおいては、リンの溶出が起りにくくなっている。これに対して、先に背景技術の項で述べた特許文献1に記載のメソポーラスシリカでは、リンが細孔の壁構造の表面に存在しているので、リンの溶出が起りやすくなっている。尤も、このことは、本発明において、細孔の壁構造の表面にリンが存在することを排除するものではない。

[0013] 本発明のメソポーラスシリカにおいて、リンが細孔の壁構造内に存在していることは、例えば ^{31}P -NMRによって確認することができる。

[0014] 本発明のメソポーラスシリカにおけるリンの含有量は、リンに対するケイ素の原子比 (Si/P) で表して、0.5~100、特に0.5~20、とりわけ9~15であることが好ましい。また、本発明のメソポーラスシリカは、ゼオライトに比較すると非晶質性は高いが、アモルファスシリカに比較

すると非晶質性は低い。

[0015] 本発明のメソポーラスシリカは、ケイ素及び酸素から構成されており、更にリンを含むものである。これら以外の元素がメソポーラスシリカ中に含まれていてもよいが、好ましくは本発明のメソポーラスシリカは、実質的にこれら3種の元素から構成されている。「実質的に」とは、これら3種の元素以外の元素を意図的に含有させることを排除するとともに、不可避免的に混入する微量の不純物元素は許容する趣旨である。

[0016] 本発明のメソポーラスシリカは、メソ孔を多数有するものである。メソ孔のサイズは好ましくは2～50 nm、更に好ましくは2～10 nmである。またメソ孔の体積は、好ましくは0.3～2 cm³/g、更に好ましくは0.5～1.5 cm³/gである。更にメソポーラスシリカのBET比表面積は、好ましくは200～1800 m²/g、更に好ましくは800～1500 m²/gである。これらの物性値は、例えばカンタクローム社製のオートソープ1を用いた窒素吸着法によって測定することができる。

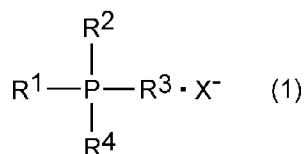
[0017] 本発明のメソポーラスシリカは、好適には、構造規定剤として第四級ホスホニウム塩を用いて製造される。この製造方法は、(イ) 第四級ホスホニウム塩からなるイオン液体とケイ素源となる化合物とを混合して反応させる工程と、(ロ) 反応生成物を大気下に焼成する工程とに大別される。以下、それぞれの工程について説明する。

[0018] (イ) の工程において用いられる第四級ホスホニウム塩は、室温(20～25℃)において液体のものである。すなわちイオン液体である。構造規定剤としてイオン液体を用いることには、本発明のメソポーラスシリカ中に、リン原子を直接含有させることができるという利点がある。

[0019] この第四級ホスホニウム塩としては、長鎖アルキル基を1個有し、かつ短鎖アルキル基を3個有するホスホニウムイオンの塩を用いることが好ましい。特に好ましい第四級ホスホニウム塩は以下の式(1)で表されるものである。

[0020]

[化1]



式中、 R^1 は炭素数8～16のアルキル基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は、同一の又は異なる炭素数1～4のアルキル基を表し、 X^- は一価のアニオンを表す。

- [0021] 式（1）における長鎖アルキル基である R^1 としては、好ましくはオクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル、セチル基等が挙げられる。短鎖アルキル基である $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ としては、好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は同一の基でもよく、あるいは異なる基でもよいが、ホスホニウム塩の合成の容易さの点からは、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は同一の基であることが好ましい。
- [0022] 式（1）における一価のアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン等のハロゲン化物イオンや、アンモニウムイオン、水酸化物イオンなどを用いることができる。
- [0023] イオン液体からなる前記第4級ホスホニウム塩の使用量は、ケイ素源に含まれるSiの量との関係で、 $\text{Si} / \text{第4級ホスホニウム塩のモル数}$ を0.5～100、特に0.5～20、とりわけ9～15とすることが、構造規則性の高いメソポーラスシリカを得やすい点から好ましい。
- [0024] （イ）の工程において用いられるケイ素源（ケイ酸源）としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、水ガラス、ヒュームドシリカ、シリカゾルなどが挙げられる。ケイ素源として水ガラスを用いる場合には、その濃度は Si / O_2 換算で25～30重量%とすることが好ましい。
- [0025] （イ）の工程においては、第4級ホスホニウム塩を含む水溶液にケイ素源を添加する。ケイ素源として例えばテトラアルコキシシランを用いる場合に

は、その添加に先立ち、第4級ホスホニウム塩を含む水溶液に塩酸等の酸を添加して、系のpHを酸性域に調整することが、均一な形状で、かつ細孔の大きさも均一なメソポーラスシリカが得やすいので好ましい。また、ケイ素源の添加に先立ち、第4級ホスホニウム塩を含む水溶液を比較的低温、例えば1～15℃に保持し、かつ該水溶液を静置してもよい。

[0026] 第4級ホスホニウム塩を含む水溶液にケイ素源を添加する場合には、該ケイ素源も、比較的低温、例えば1～15℃に冷却された状態で添加されることが好ましい。また、ケイ素源は徐々に添加することが、メソポーラスシリカを首尾よく合成できる点から好ましい。この時点での反応液のpHは5以下、特に2以下であることが好ましい。

[0027] ケイ素源として水ガラスを用いる場合には、第4級ホスホニウム塩を含む水溶液に水ガラスを添加した後に、硫酸等の酸を添加して液のpHを9～11.5に調整することが、シラノール基の脱水縮合が起こりやすくなる点から好ましい。

[0028] 第4級ホスホニウム塩を含む水溶液にケイ素源を添加したら、所定の時間放置して反応を進行させる。これによって目的とするメソポーラスシリカの前駆体が生成する。この前駆体はまだリンを含有していない。

[0029] (ロ)の工程においては、(イ)の工程で得られた前駆体を濾別し、水で洗浄して乾燥させた後に焼成する。焼成は、一般に大気下に行うことができるが、含酸素雰囲気下であれば、大気下でなくてもよい。焼成温度は400～800℃、特に450～650℃とすることが、目的物であるメソポーラスシリカの構造に悪影響を与えることなく、構造規定剤である前記の第4級ホスホニウム塩を確実に除去し得る点から好ましい。焼成時間は、焼成温度が前記の範囲内であることを条件として、4～72時間、特に10～24時間とすることが好ましい。

[0030] 焼成によって、第4級ホスホニウム塩が前駆体から除去され、除去された部位がメソ孔となる。第4級ホスホニウム塩が除去されるときに、一部のリンが残留して、それがメソポーラスシリカの細孔の壁構造内に取り込まれる

。これによって、目的とするメソポーラスシリカはリンを含有したものとなる。

[0031] このようにして得られたリン含有メソポーラスシリカは、それが有するメソ孔の特徴を生かして、例えば各種の触媒及びその担体、吸着剤、ドラッグデリバリーシステム、モレキュラーシーブ等として好適に用いられる。また、このリン含有メソポーラスシリカは、全シリカベータ型ゼオライトを合成するときの出発物質としても有用である。

[0032] 全シリカベータ型ゼオライトは、通常、 Si/Al の原子比が10～200程度のベータ型ゼオライトを酸で処理して、ゼオライト中のアルミニウムを浸出することで得られる。このようにして得られた全シリカベータ型ゼオライトは、一般に Si/Al の原子比が1500以上になる。 Si/Al の原子比がこのように高いことから、全シリカベータ型ゼオライトは、ハイシリカベータ型ゼオライトとも呼ばれる。ゼオライトからアルミニウムを浸出して得られる従来の全シリカベータ型ゼオライトは、その製造方法に起因して多くの欠陥を有している。これに対して、本発明のリン含有メソポーラスシリカを出発物質として用い、以下の製造方法を実施すると、それによって得られる全シリカベータ型ゼオライトは欠陥が少なく、かつ結晶性の高いものとなる。

[0033] 本発明のリン含有メソポーラスシリカを出発物質とする全シリカベータ型ゼオライトの製造においては、いわゆるドライゲルコンバージョン法を用いることが好ましい。この方法を用いることで、結晶性の高い全シリカベータ型ゼオライトを得ることができる。この方法においては、出発物質としてリン含有メソポーラスシリカと構造規定剤とを用いる。ベータ型ゼオライトを首尾よく得る観点からは、構造規定剤として、水酸化テトラエチルアンモニウムを用いることが好ましい。

[0034] 構造規定剤とリン含有メソポーラスシリカとの比率（重量比）は、リン含有メソポーラスシリカに含まれる SiO_2 ユニットに換算して、構造規定剤/ $\text{SiO}_2=0.5\sim3$ 、特に $0.75\sim1.8$ であることが好ましい。構造規

定剤は、一般に水溶液の状態でリン含有メソポーラスシリカと混合される。

[0035] リン含有メソポーラスシリカと構造規定剤との混合物は、例えば20～70℃の温度下で、大気下に静置されて乾燥される。静置時間は2～72時間、特に2～48時間とすることが好ましい。乾燥後の混合物に含まれている水とリン含有メソポーラスシリカとの比率（重量比）は、リン含有メソポーラスシリカに含まれるSiO₂ユニットに換算して、水/SiO₂=1～5、特に1.4～3.7であることが好ましい。

[0036] 乾燥後の混合物はオートクレーブ内に移されて、密閉される。この状態下にオートクレーブを加熱する。加熱によって混合物中に含まれる水が揮発してオートクレーブ内の圧力が上昇する。つまり自生圧力が発生する。加熱温度を好ましくは135から160℃、更に好ましくは140～150℃に設定して、その温度での自生圧力下に反応を起こさせる。反応時間は、加熱温度が前記の範囲内であることを条件として、240～390時間、特に264～288時間であることが好ましい。この反応によって、メソ孔がミクロ孔に転化し、かつ生成した全シリカベータ型ゼオライトの結晶性が高まる。なお、反応中は水の添加は行わない。

[0037] このようにして目的とする全シリカベータ型ゼオライトが得られる。得られた全シリカベータ型ゼオライトはその細孔内に構造規定剤を有しているので、焼成によってこれを除去する。焼成は、大気下に450～850℃で450～550時間行えばよい。このようにして得られた全シリカベータ型ゼオライトはミクロ孔を有し、かつ結晶性の高いものとなる。また、このベータ型ゼオライトは、その骨格中にリンを含むものである。リンの含有比率は、Si/Pの原子比で表して好ましくは5以上、更に好ましくは10～700である。

[0038] この全シリカベータ型ゼオライトは、例えば自動車の排気ガス中の炭化水素類のトラップ；金属触媒の担体；石油分野、石油化学分野及びファインケミカル分野における不均一系触媒などとして有用である。

実施例

[0039] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「重量%」を意味する。

[0040] [実施例 1]

第 4 級ホスホニウム塩として、セチルトリ n-ブチルホスホニウムクロライド（日本化学工業（株）製のヒシコーリン（登録商標）PX-416C、51%）を用いた。また、ケイ素源としてテトラエトキシシランを用いた。250 ml のポリプロピレン製容器に、22 g のヒシコーリン（登録商標）PX-416C を入れ、そこに 124 g の蒸留水を入れて希釈した。次に、36%塩酸水溶液を 101 g 入れて室温下で 10 分間攪拌した後に、4℃で約 30 分間静置した。次に、この液に、予め 4℃に冷却しておいた 4 g のテトラエトキシシラン（95%）を加えると、透明なゾルが生成した。このゾルを 4℃で約 3 時間連続攪拌した。このゾルの pH は 1 未満であった。この反応によって白色の物質が生成した。この物質を濾別して多量の蒸留水で洗浄した。このようにして得られた固体物質を 70℃で 2 時間乾燥させた。次いで、空気の流通下、550℃で約 10 時間焼成し、目的物であるリン含有メソポーラスシリカを得た。

[0041] このようにして得られたリン含有メソポーラスシリカの X 線回折図を図 1（a）に示す。また、焼成前の物質の X 線回折図を図 1（b）に示す。更に、このメソポーラスシリカの細孔径の分布をカンタクローム社製のオートソープ 1 を用いて測定した。その結果を図 2 に示す。また、このメソポーラスシリカの透過型電子顕微鏡像を図 3 に示す。このメソポーラスシリカにおけるリンに対するケイ素の原子比（Si/P）を、上述の方法で測定したところ 9.1 であった。更に、このメソポーラスシリカについて、SEM-EDS（エネルギー分散形 X 線分光器）による元素のマッピングをリン（P）、ケイ素（Si）及び酸素（O）について行った。その結果を図 4（a）～（d）に示す。同図に示す結果から明らかなように、リンは、メソポーラスシリカの壁構造内に存在していることが判る。

[0042] 〔実施例 2〕

第 4 級ホスホニウム塩として、ドデシルトリ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド（日本化学工業（株）製のヒシコーリン（登録商標）PX-412C、51%）を用いた。

また、ケイ素源としてテトラエトキシシランを用いた。250ml のポリプロピレン製容器に、14.7g のヒシコーリン（登録商標）PX-412C を入れ、そこに94g の蒸留水を入れて希釈した。次に、36%塩酸水溶液を76g 入れて室温下で10分間攪拌した後に、4℃で約30分間静置した。次に、この液に、予め4℃に冷却しておいた3g のテトラエトキシシラン（95%）を加えると、透明なゾルが生成した。このゾルを4℃で約5時間連続攪拌した。このゾルのpHは1未満であった。この反応によって白色の物質が生成した。この物質を濾別して多量の蒸留水で洗浄した。このようにして得られた固体物質を70℃で2時間乾燥させた。次いで、空気の流通下、550℃で約10時間焼成し、目的物であるリン含有メソポーラスシリカを得た。このメソポーラスシリカの細孔径の分布を測定したところ、約2.2nmに分布のピークを有していた。このメソポーラスシリカにおけるリンに対するケイ素の原子比（Si/P）を、上述の方法で測定したところ9.1であった。

[0043] 〔実施例 3〕

第 4 級ホスホニウム塩として、セチルトリ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド（日本化学工業（株）製のヒシコーリン（登録商標）PX-416C、51%）を用いた。また、ケイ素源として水ガラスを用いた。100ml のポリプロピレン製容器に、28.3g のヒシコーリン（登録商標）PX-416C を入れ、そこに25g の蒸留水を入れて希釈し、15分間攪拌した。次に、12g の水ガラス（SiO₂分29%）を加えて30分間攪拌を続けた。更に、0.7g の濃硫酸（96%）を3g の蒸留水で希釈した水溶液を加えると、濃厚なゲルが約30分で均一化された。このゲルのpHは10.5であった。次いで、このゲルを100℃で24時間放置した。それによ

って白色の物質が生成した。この物質を濾別して多量の蒸留水で洗浄した。このようにして得られた固体物質を 50℃で 2 時間乾燥させ、引き続き室温で約 2 日間乾燥させ、更に 70℃で 2 時間乾燥させた。次いで、空気の流通下、550℃で約 10 時間焼成し、目的物であるリン含有メソポーラスシリカを得た。このメソポーラスシリカの細孔径の分布を測定したところ、約 2.6 nm に分布のピークを有していた。このメソポーラスシリカにおけるリンに対するケイ素の原子比 (Si/P) を、上述の方法で測定したところ 15.3 であった。

[0044] [実施例 4]

第 4 級ホスホニウム塩として、ドデシルトリ-n-ブチルホスホニウムブロマイド（日本化学工業(株) 製のヒシコーリン（登録商標）PX-412B、98%）を用いた。

また、ケイ素源として水ガラスを用いた。100ml のポリプロピレン製容器に、7 g のヒシコーリン（登録商標）PX-412B を入れ、そこに 19 g の蒸留水を入れて希釈した。次に、6 g の水ガラス (SiO₂ 分 29%) を加えて 30 分間攪拌を継続した。更に、0.4 g の濃硫酸 (96%) を 2 g の蒸留水で希釈した水溶液を加えると、濃厚なゲルが約 30 分で均一化された。次いで、このゲルを 100℃で 24 時間放置した。このゲルの pH は 10.6 であった。それによって白色の物質が生成した。この物質を濾別してエタノールで洗浄し、引き続き蒸留水で洗浄した。このようにして得られた固体物質を 100℃で一晩乾燥させ、次いで、空気の流通下、550℃で約 10 時間焼成し、目的物であるリン含有メソポーラスシリカを得た。このメソポーラスシリカの細孔径の分布を測定したところ、約 2.2 nm に分布のピークを有していた。このメソポーラスシリカにおけるリンに対するケイ素の原子比 (Si/P) を、上述の方法で測定したところ 18.2 であった。

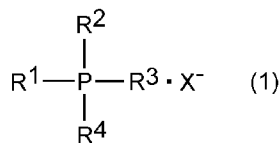
[0045] [実施例 5]

本実施例では、実施例 1 で得られたリン含有メソポーラスシリカを原料として、全シリカベータ型ゼオライトを合成した。すなわち、実施例 1 で得ら

れたリン含有メソポーラスシリカ 0.36 g をポリ四フッ化エチレンのカップに入れ、これに 1 g の水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液（36%）を滴下した。この状態での混合物中における水の含有量は 0.697 g であった。この混合物を室温下で約 20 時間静置した。この状態での混合物中における水の含有量は 0.667 g であった。次にカップの内容物をオートクレーブに移し換え、ドライゲルコンバージョン法を行った。その条件は 150°C の自生圧力下とした。反応は約 12 日間行った。反応中、水の添加は行わなかった。この反応によって得られた生成物を蒸留水で洗浄し、濾別し、100°C で一晩乾燥させた。次いで空気の流通下、550°C で約 10 時間焼成し、目的物である全シリカベータ型ゼオライトを得た。このようにして得られたシリカベータ型ゼオライトの X 線回折図を図 5 に示す。このベータ型ゼオライトにおけるリンに対するケイ素の原子比（Si/P）を、上述の方法で測定したところ 6.68 であった。BET 比表面積は 455 m²/g、ミクロ孔表面積は 310 m²/g、ミクロ孔体積は 0.162 cm³/g、全孔体積は 0.352 cm³/g であった。

請求の範囲

- [請求項1] 細孔の壁構造内にリンが含まれ、かつリンが該壁構造を構成する SiO₂ 繰り返し単位と直接結合していることを特徴とするリン含有メソポーラスシリカ。
- [請求項2] リンに対するケイ素の原子比 (Si/P) が、0.5～100である請求項1記載のリン含有メソポーラスシリカ。
- [請求項3] 請求項1記載のリン含有メソポーラスシリカの製造方法であって、第四級ホスホニウム塩からなるイオン液体とケイ素源となる化合物とを混合して反応させ、それによって得られた生成物を大気下に焼成することを特徴とするリン含有メソポーラスシリカの製造方法。
- [請求項4] 第四級ホスホニウム塩が以下の式(1)で表される請求項3記載の製造方法。
- [化1]

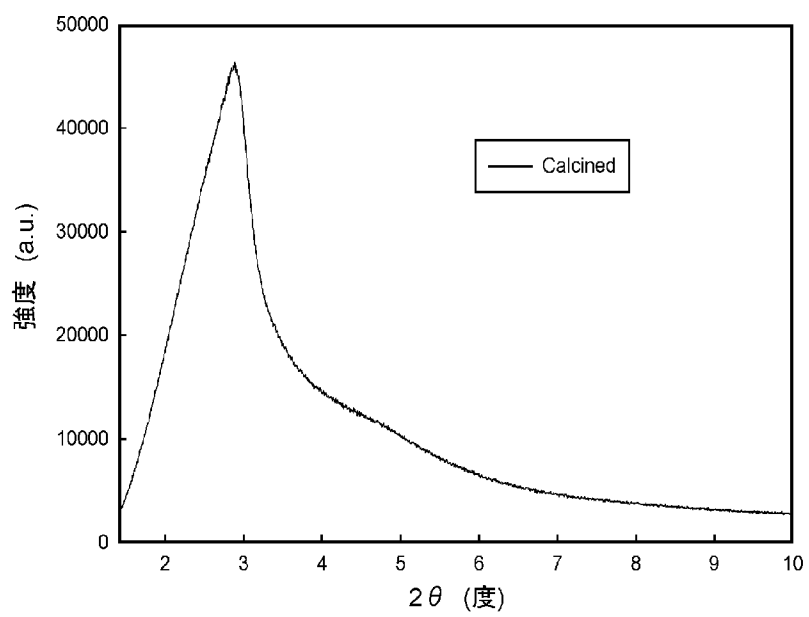


式中、R¹は炭素数8～16のアルキル基を表し、
R²～R⁴は、同一の又は異なる炭素数1～4の
アルキル基を表し、X⁻は一価のアニオンを表す。

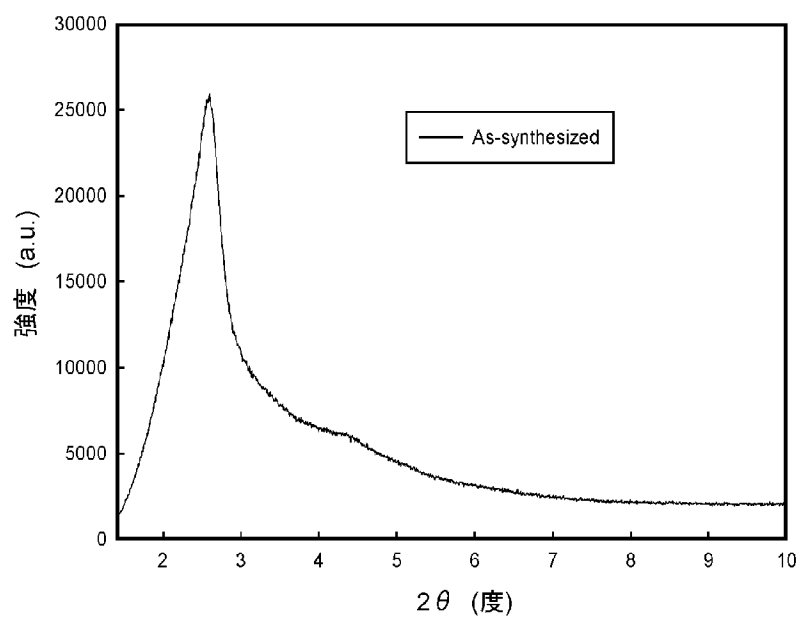
- [請求項5] ケイ素源となる化合物がテトラエトキシシラン又は水ガラスである請求項3又は4記載の製造方法。
- [請求項6] 請求項1記載のリン含有メソポーラスシリカと構造規定剤とを混合し、その混合物をオートクレーブ内に充填し、加熱して自生圧力下で反応させることを特徴とする全シリカベータ型ゼオライトの製造方法。

[図1]

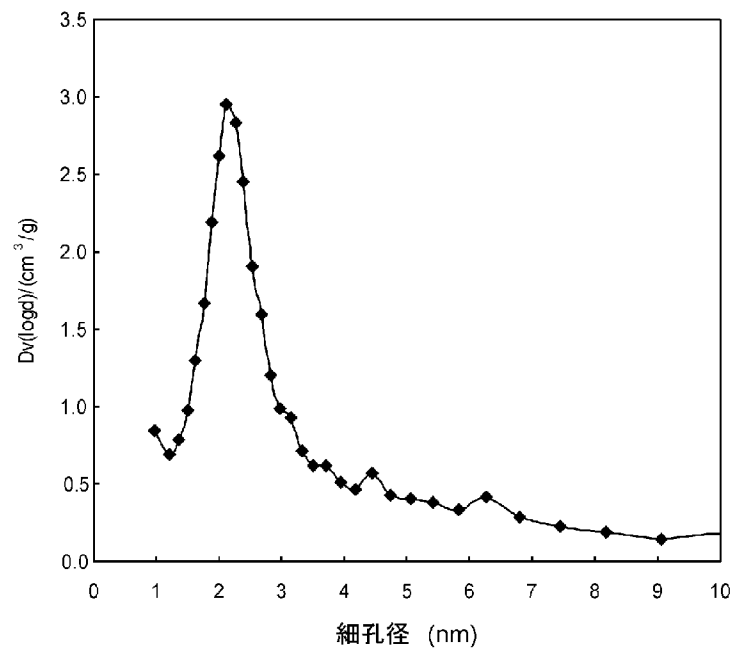
(a) 焼成後



(b) 焼成前

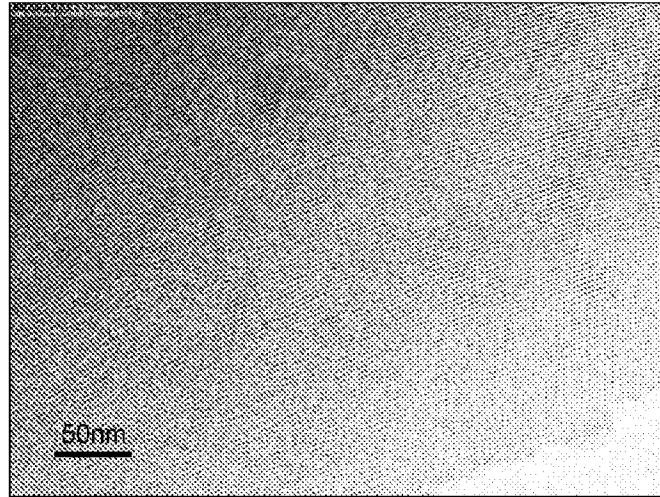


[図2]

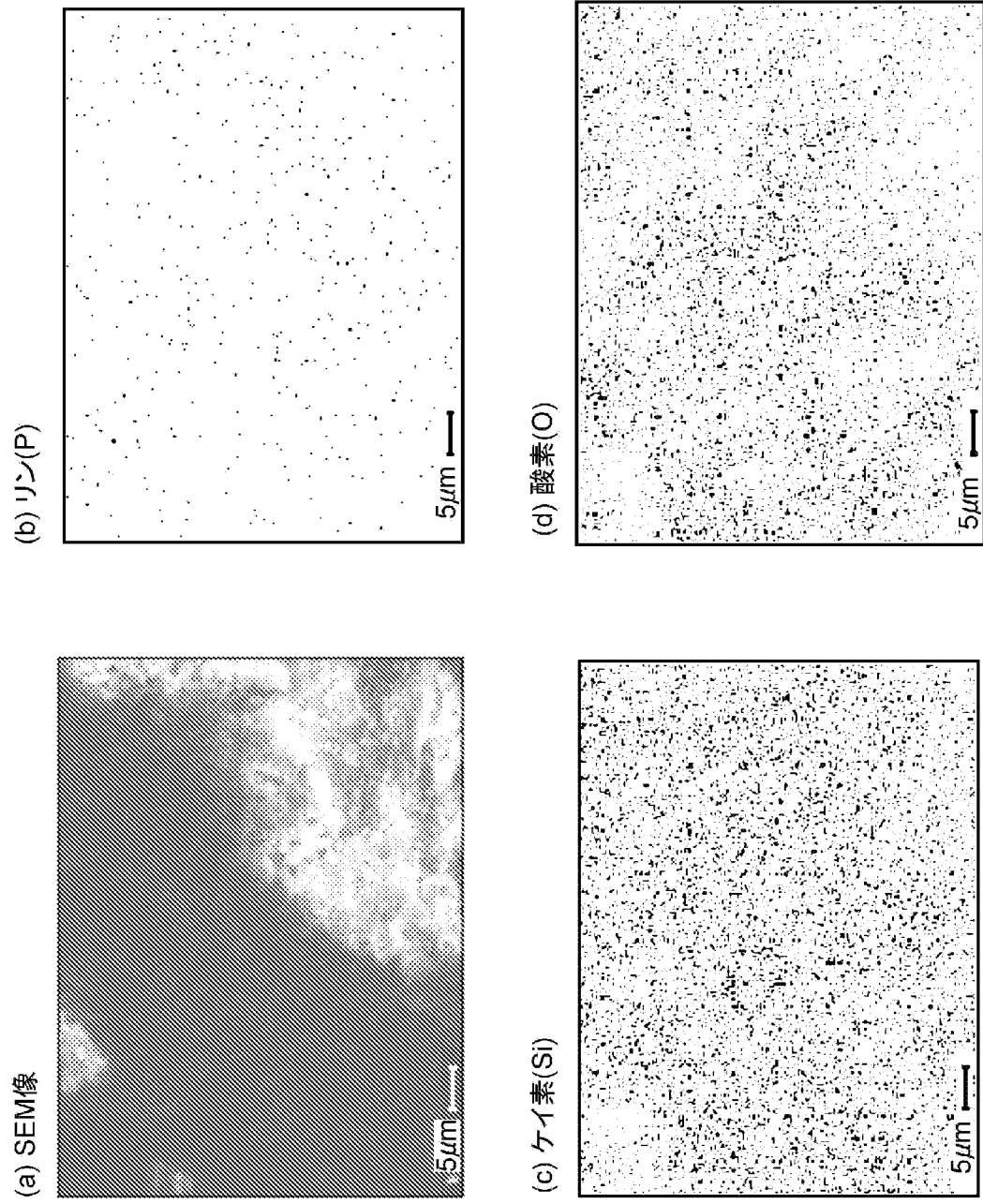


[図3]

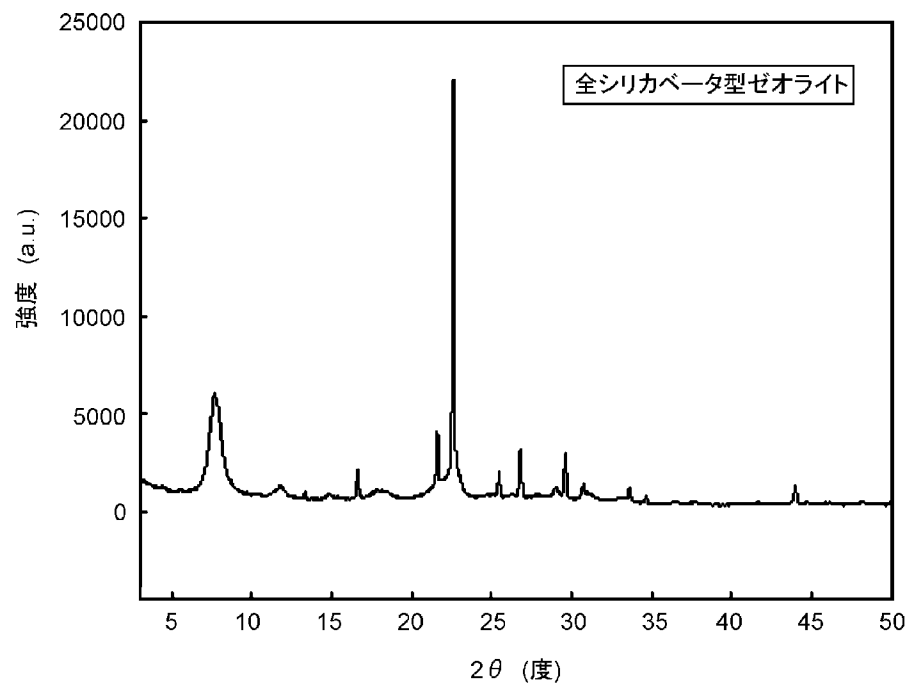
【図3】



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B37/02(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B33/12(2006.01)i, C01B39/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/00-39/54, B01J20/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-100983 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; paragraphs [0018] to [0020]; referential examples & US 2008/0076946 A1 & EP 1903022 A1	1, 2 3-6
A	JP 2007-209926 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 11-171534 A (Mobil Oil Corp.), 29 June 1999 (29.06.1999), entire text (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2011 (20.05.11)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059188

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VALLET-REGI M. et al., "Phosphorous-doped MCM-41 as bioactive material", Solid State Sciences, 2005, Vol.7, p.233-237	1-6
A	JP 2008-073625 A (Mitsubishi Motors Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text & US 2008/0083213 A1	1-6
A	JP 07-097209 A (Honda Motor Co., Ltd.), 11 April 1995 (11.04.1995), entire text (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059188

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in JP 2008-100983 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 1 May 2008 (01.05.2008), and does not have a special technical feature.
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059188

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, three invention groups comprising (1) the inventions in claims 1, 2, (2) the inventions in claims 3 - 5, and (3) the invention in claim 6 have no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore cannot be considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

The portion of the present international application, which is considered to be main invention by this International Searching Authority, is relevant to the inventions in claims 1, 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B37/02(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B33/12(2006.01)i, C01B39/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B33/00-39/54, B01J20/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-100983 A (住友化学株式会社) 2008.05.01, 特許請求の範囲, 段落【0018】 - 【0020】, 参考例 & US 2008/0076946 A1 & EP 1903022 A1	1, 2 3-6
A	JP 2007-209926 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田澤 俊樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 8 3 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-171534 A (モービル・オイル・コーポレーション) 1999. 06. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	VALLET-REGI M. et al., "Phosphorous-doped MCM-41 as bioactive material", Solid State Sciences, 2005, Vol.7, p.233-237	1-6
A	JP 2008-073625 A (三菱自動車工業株式会社) 2008. 04. 03, 全文 & US 2008/0083213 A1	1-6
A	JP 07-097209 A (本田技研工業株式会社) 1995. 04. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献JP 2008-100983 A（住友化学株式会社）2008.05.01に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

よって、(1)請求項1,2に係る発明、(2)請求項3-5に係る発明、(3)請求項6に係る発明の3つの発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

そして、国際調査機関が主要な発明に関するところの国際出願の部分は、請求項1,2に係る発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。